

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-255762

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/20	NH Q		C 0 8 G 59/20	NH Q
B 4 1 M 5/26			C 0 8 L 63/00	N K T
C 0 8 L 63/00	N K T		C 0 9 D 163/00	P J C
C 0 9 D 163/00	P J C		B 4 1 M 5/26	S

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-91730

(22)出願日 平成8年(1996)3月22日

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 梅山 智江

埼玉県大宮市本郷町371-5-303

(72)発明者 新本 昭樹

埼玉県与野市鈴谷7-6-2-906

(54)【発明の名称】 レーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物、物品及びレーザーマーキング方法

(57)【要約】

【課題】 物品の特性に悪影響を及ぼさず、且つ重金属含有化合物を使用しないため環境汚染を引き起さない、レーザー光により鮮明な茶色～黒色に発色し、顔料等を含有しない場合は透明な塗膜を与えるため被塗物の下地を損なうことなく鮮明なマークを付与できるレーザーマーキング用組成物の開発。

【解決手段】 ノボラック型エポキシ樹脂を発色成分とし、さらに硬化促進剤を含有するレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ノボラック型エポキシ樹脂を発色成分とし、さらに硬化促進剤を含有するレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】ノボラック型エポキシ樹脂がブロム原子を有するノボラック型エポキシ樹脂である請求項 1 のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】ノボラック型エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノールノボラック型エポキシ樹脂またはナフトールノボラック型エポキシ樹脂である請求項 1 または 2 のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】ノボラック型エポキシ樹脂が組成物中の全エポキシ樹脂成分中に 5 重量%以上存在する請求項 1 ないし 3 のいずれか一項のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】充填材を含有する請求項 1 ないし 4 のいずれか一項のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】充填材が、珪酸塩化合物、硼酸塩、水酸化アルミニウム、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウムである請求項 5 のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】充填材が組成物中の固形分全体に対して 90 重量%以下である請求項 5 または 6 のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】請求項 1 ないし 7 のいずれか一項のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物を含有するレーザーマーキング用塗布材料。

【請求項 9】塗布材料が塗料である請求項 8 のレーザーマーキング用塗布材料。

【請求項 10】塗料中の請求項 1 ないし 3 のいずれか一項のノボラック型エポキシ樹脂の配合量が塗料中の固形分全体の 5 重量%以上である請求項 9 のレーザーマーキング用塗布材料。

【請求項 11】塗布材料がインキである請求項 8 のレーザーマーキング用塗布材料。

【請求項 12】インキ中の請求項 1 ないし 3 のいずれか一項のノボラック型エポキシ樹脂の配合量がインキ中の固形分全体の 10 重量%から 90 重量%である請求項 11 のレーザーマーキング用塗布材料。

【請求項 13】請求項 8 ないし 12 のいずれか一項のレーザーマーキング用塗布材料の硬化物を表面に有する物品。

【請求項 14】レーザーマーキング用エポキシ塗布材料の硬化物を表面に有する物品が電子部品、機械部品、各種容器、キャップ、缶、カード、ラベル類である請求項 13 の物品。

【請求項 15】請求項 13 または 14 の物品にレーザー光を照射することを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項 16】ノボラック型エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂の硬化物を有効成分とするレーザーマーキング用発色剤。

【請求項 17】ノボラック型エポキシ樹脂がブロム原子を有するノボラック型エポキシ樹脂である請求項 16 のレーザーマーキング用発色剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、形成された材料の表面に、レーザー光線の照射により、鮮明な茶色～黒色マークを付与するためのマーキング組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、IC、抵抗体、コンデンサ、インダクター等の電子部品、リレー、スイッチ、コネクタ、印刷回路基板等の電子部品、電気製品のハウジング、自動車部品、機械部品、ケーブル、シート、包装シート、カード、食品或いは医薬品等の各種容器、容器類のキャップ、ラベル等の表面へ、メーカー名、物品名、製造年月日、ロット番号等の文字や記号をマーキングするに当たり、マーキングインキを用いた印刷法、或いはインキジェットによるマーキング法が普及している。しかしながら、これらの方法は印刷からインキの乾燥工程にいたる工程に長時間有すること、微細部品へのマーキングの困難さ、印刷品質の維持、管理の煩雑さ、コスト高、溶剤を使用していることによる環境汚染等の問題があって、その合理化が望まれている。最近、マーキングを合理化するために、部品等の表面に直接レーザー光を照射し、表面の一部を熱分解、或いは蒸発により蝕刻してマーキングするレーザーマーキング方法が行われるようになった。しかしながらこのマーキング方法においては、材質によって鮮明なマーキングが得難いものがあるという欠点を有している。

【0003】上記の問題点を解決する方法として、電子、電気部品、ハウジング、パッケージ等のマーキングを施すものの表面にレーザーマーキング可能なインキを塗布し、レーザー光により該表面層を蝕刻してマーキングする方法、或いは、マーキングを施すもの自体に、レーザーマーキング可能な材料を用いることが行われている。しかし、レーザーにより有色、特に黒色に発色する材料の場合、従来鉛等の重金属含有化合物を発色剤として用いてきたが、重金属による環境汚染の問題、また、マークが鮮明でないといった問題もある。環境汚染を生じる重金属を用いないで黒色に発色するものとして、ロイコ染料と顔色剤の組み合わせで代表される感熱記録材料を用いる方法もあるが、樹脂によっては組成物、或いは、組成物を用いて物品とする際にすでに発色してしまい、マーキングに使用出来ないと言う問題点を有している。さらに従来知られているレーザーマーキング可能な材料は、多量の添加剤が含まれており、透明性の点で問

題があった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、第一に重金属化合物を用いることなく、レーザー光によって鮮明な有色に発色する、環境汚染を引き起こさないレーザーマーキング用組成物を提供すること、第二にさらにその上に透明性を有するレーザーマーキング用組成物を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記したような課題を解決すべく悦意研究を重ねた結果、本発明に到ったものである。即ち、本発明は、(1) ノボラック型エポキシ樹脂を発色成分とし、さらに硬化促進剤を含有するレーザーマーキング用組成物、(2) ノボラック型エポキシ樹脂がブロム原子を有するノボラック型エポキシ樹脂組成物、(3) ノボラック型エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノールノボラック型エポキシ樹脂またはナフトールノボラック型エポキシ樹脂である(1) または(2) のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物、(4) ノボラック型エポキシ樹脂が組成物中の全エポキシ樹脂成分中に5重量%以上存在する(1) ないし(3) のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物、(5) 充填材を含有する(1) ないし(4) のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物、(6) 充填材が、珪酸塩化合物、硼酸塩、水酸化アルミニウム、アルミナ、炭酸カルシウムまたは碳酸マグネシウムである(5) のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物、

【 0 0 0 6 】 (7) 充填材が組成物中の固形分全体に対して90重量%以下である(5) または(6) のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物

(8) (1) ないし(7) のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物を含有するレーザーマーキング用塗布材料、(9) 塗布材料が塗料である(8) のレーザーマーキング用塗布材料、(10) 塗料中の(1) ないし

(3) のノボラック型エポキシ樹脂の配合量が塗料中の固形分全体の5重量%以上である(9) のレーザーマーキング用塗布材料、(11) 塗布材料がインキである

(8) のレーザーマーキング用塗布材料、(12) インキ中の(1) ないし(3) のノボラック型エポキシ樹脂の配合量がインキ中の固形分全体の10重量%から90重量%である(11) のレーザーマーキング用塗布材料、

【 0 0 0 7 】 (13) (8) ないし(12) のレーザーマーキング用塗布材料の硬化物を表面に有する物品、

(14) レーザーマーキング用塗布材料の硬化物を表面に有する物品が電子部品、機械部品、各種容器、キャップ、缶、カード、ラベル類である(13) の物品、(15) (13) または(14) の物品にレーザー光を照射

することを特徴とするレーザーマーキング方法、(16) ノボラック型エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂の硬化物を有効成分とするレーザーマーキング用発色剤、(17) ノボラック型エポキシ樹脂がブロム原子を有するノボラック型エポキシ樹脂である(16) のレーザーマーキング用発色剤、に関する。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】本発明のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物は、ノボラック型エポキシ樹脂を発色成分とし、さらに硬化促進剤を含有している。このエポキシ樹脂組成物にはノボラック型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂が存在していてもよい。本発明のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物中のノボラック型エポキシ樹脂の含有量は、該組成物中の全エポキシ樹脂成分中の5重量%以上、好ましくは10重量%以上である。5重量%以下では鮮明な発色が得られない。また、硬化促進剤の含有量は、組成物中の全エポキシ樹脂100重量部に対して、通常0.01~5重量部である。

【 0 0 0 9 】本発明で用いられるノボラック型エポキシ樹脂は、フェノール系化合物とアルデヒド類とを酸触媒の存在下縮合させて得られるノボラック樹脂をグリシジル化させて得られるものである。フェノール系化合物としてはフェノール類、ポリフェノール類、ナフトール類が挙げられ、アルデヒド類としては脂肪族アルデヒド類、芳香族アルデヒド類が挙げられる。

【 0 0 1 0 】フェノール類としてはフェノールの他、フェノールのo-, p-, m-位がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のC1~12のアルキル基、フッ素、塩素、臭素のハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のC1~4のアルコキシ基、アミノ基及びジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基に代表される各種アルキル置換アミノ基で置換されたフェノール類、レゾルシン、フロログリシノール、ピロガロール等の水酸基を1つ以上有するフェノール類が挙げられ、これらフェノール類は上記の置換基を一種、又は二種以上単独で又は複数個有しても良い。

【 0 0 1 1 】ポリフェノール類はフェノール類が2つ以上が直接もしくは結合鎖を介して結合したもので、例えばトリシヒドロキシフェニルメタン、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチレンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフ

エノールC、4、4'-ビフェニルフェノール等のビスフェノール類が挙げられ、これらポリフェノール類はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のC1~12のアルキル基、フッ素、塩素、臭素のハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のC1~4のアルコキシ基、アミノ基及びジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基に代表される各種アルキル置換アミノ基を一種、又は二種以上単独で又は複数個有しても良い。

【0012】ナフトール類としては α -ナフトール、 β -ナフトール、1,4-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレンが挙げられ、これらはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のC1~12のアルキル基、フッ素、塩素、臭素のハロゲン基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のC1~4のアルコキシ基を一種、又は二種以上単独で又は複数個有しても良い。

【0013】アルデヒド類としてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロパナル、ブタナル等の脂肪族アルデヒド類、又はベンズアルデヒド及び置換ベンズアルデヒド類であり、置換基としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のC1~12のアルキル基、フッ素、塩素、臭素のハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のC1~4のアルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基及びジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基に代表される各種アルキル置換アミノ基が挙げられ、これら置換基は一種、又は二種以上単独で又は複数個存在しても良い。

【0014】これら各種フェノール類及びアルデヒド類を用いて塩酸、硫酸、蔞酸等の各種無機酸、或いは有機酸を用いてノボラック樹脂とした後、例えばアルカリの存在下エピクロルヒドリンを用いてグリシジル化して本発明で使用するノボラック型エポキシ樹脂が得られる。又、ハロゲン化ノボラック型エポキシ樹脂はハロゲン化フェノール類を用いる他に非ハロゲン化ノボラック樹脂に臭素等のハロゲンを反応させた後エポキシ化しても、非ハロゲン化ノボラック型エポキシ樹脂をハロゲン化しても得られる。ハロゲン原子を有するノボラック型エポキシ樹脂、特にブrom原子を有するノボラック型エポキシ樹脂は組成物に難燃性を付与する点で好ましい。尚、フェノール系化合物としてフェノール類を用いたものをフェノールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール系化合物としてポリフェノール類を用いたものをポリフェノールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール系化合物としてナフトール類を用いたものをナフトールノボラック型エポキシ樹脂という。又、キシリレン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂（商品名：ザイロック；三井東圧製）も本発明に使用される。

【0015】このようにして得られるノボラック型エポキシ樹脂のうち、好ましくはノフェノール類としてフェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、クロロフェノール類、プロモフェノール類、レゾルシン、フロログリシノール、ピロガロール、ポリフェノール類としてトリスヒドロキシフェニルメタン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールC、2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-ビフェニルフェノール、4,4'-ビフェニルフェノール、テトラプロモビスフェノールA、ナフトールとして α -ナフトール、 β -ナフトール、1,4-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレンを用い、アルデヒド類としてホルマリン、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、tert-ブチルベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒドを用いて得られるノボラック型エポキシ樹脂である。

【0016】本発明で使用するノボラック型エポキシ樹脂のうち、更に好ましいものとしては、例えばフェノール類としてフェノール、o-、又はp-クレゾール、p-オクチルフェノール、ポリフェノール類としてトリスヒドロキシフェニルメタン、ナフトールとして α -ナフトール、 β -ナフトールを用い、アルデヒド類としてホルマリン、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、tert-ブチルベンズアルデヒドを用いて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したノボラック型エポキシ樹脂、これらのノボラック樹脂に臭素等のハロゲンを反応させた後エポキシ化したハロゲン化ノボラック型エポキシ樹脂、さらにフェノール類としてo-、又はp-クロロフェノール、ジクロロフェノール、o-、又はp-プロモフェノール、ジプロモフェノールを用い、アルデヒド類としてホルマリン、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、tert-ブチルベンズアルデヒドを用いて得られるクロル化ノボラック型エポキシ樹脂やブrom化ノボラック型エポキシ樹脂があげられる。

【0017】本発明で使用する硬化促進剤は、熱硬化促進剤とエネルギー線硬化開始剤に大別される。熱硬化促進剤としては、イミダゾール類、イミダゾール類とフォスフィン酸類との塩類、ジシアンジアミド等のアミド類、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7等のジアザ化合物及びそれらのフェノール塩、フェノールノボラック塩、フタル酸塩、トリメリット酸塩等の各種誘導体、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスフィン類、2,4,6-トリシメチルアミノメチルフェノール、サリチル酸等のフェノール類、ピペリジニウムテトラフルオロボレート等のテトラフルオロボレート類、テトラフェニルフォスホニウムテトラフェニルボレー

ト、オクチル酸錫等のカルボン酸金属塩、アルミニウムアセチルアセトネート等の金属アセチルアセトネート等が挙げられる。これら硬化促進剤のどれを用いるかは、後記の塗布材料の硬化速度、硬化物性、硬化剤の種類によって適宜選択される。

【0018】ここで、イミダゾール類としては、例えば 2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6 (2'-メチルイミダゾール (1')) エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6 (2'-ウンデシルイミダゾール (1')) エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6 (2'-エチル、4-メチルイミダゾール (1')) エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6 (2'-メチルイミダゾール (1')) エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の 2:3 付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3, 5-ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類等が挙げられ

る。

【0019】又、エネルギー線硬化開始剤は本発明のレーザーマーキング組成物は紫外線等のエネルギー線によって硬化させることも出来る。その為には硬化開始剤として光開始剤の使用が好ましく、光開始剤の例としては芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、メタロセン化合物等の公知のカチオン重合型光開始剤が挙げられるが、チオキサントン系、アントラキノン系、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、アミン系等の公知のラジカル重合型光開始剤を併用しても良い。これらの光開始剤は単独で用いても、或いは 2 種以上を混合して用いても良い。

【0020】本発明のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物にはノボラック型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂が存在していてもよい。ノボラック型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂としては、例えばフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、ポリフェノール類をグリシジルエーテル化した多官能エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、アミノ基をグリシ

ル化したエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0021】フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂としてはフェノールの他、フェノールの o-, p-, m- 位がメチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基等の C1~12 のアルキル基、フッ素、塩素、臭素のハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の C1~4 のアルコキシ基、アミノ基及びジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基に代表される各種アルキル置換アミンで置換されたフェノール類、レゾルシン、フロログリシノール、ピロガロール等の水酸基を 1 つ以上有するフェノール類からなるエポキシ樹脂が挙げられる。

【0022】ポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂としては、トリスヒドロキシフェニルメタン、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、ジシクロペンタジエン骨格を有するフェノール類、1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン、2, 2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチレン-ビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、ビスフェノール C、4, 4'-ビフェニルフェノール等のビスフェノール類等のポリフェノールからなる多官能エポキシ樹脂が挙げられ、これらのポリフェノール類はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等の C1~12 のアルキル基、フッ素、塩素、臭素のハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の C1~4 アルコキシ基、アミノ基及びジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基に代表される各種アルキル置換アミンを一種、又は二種以上単独で又は複数個有しても良い。

【0023】脂環式エポキシ樹脂としてはシクロヘキサン等の脂肪族骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂としてはイソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式エポキシ樹脂、が挙げられる。アミノ基をグリシジル化したエポキシ樹脂としては、アニリン、トルイジン、エチルアニリン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、 α -ナフチルアミン等の芳香族アミン類、トリエチレンアミン、テトラエチレンアミン等の脂肪族アミン類からなるエポキシ樹脂が挙げられ、アルコール性水酸基をグリシジル化したエポキシ樹脂としては、1, 6'-ヘキサングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリエチレングリコール等のアルコールから

なるエポキシ樹脂が挙げられる。ノボラック型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂の含有量は、本発明のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分中の 95 重量%以下、好ましくは 5~90 重量%程度である。

【0024】本発明のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物には、充填材を添加することができる。この充填材の添加すると、マークがより鮮明となるので好ましい。その使用量は、好ましくは組成物中の固形分全体の 5~90 重量%、より好ましくは 10~80 重量%程度である。尚、アルミニウム缶用のように基材の色調を失わない為に塗膜に透明性を必要とする場合等の該樹脂組成物の硬化物の透明性を重視すると、この充填材の使用量は、使用する充填材の種類により異なるが、最も透明性を出すのは水酸化アルミニウムであり、これを基準に採ると、好ましくは組成物中の固形分全体の 5~60 重量%、より好ましくは 5~50 重量%である。

【0025】本発明で用いられる充填材は、マークが鮮明な茶色~黒色となるため、マークの色彩と同系統の色彩を有する化合物以外の化合物を使用することが好ましく、例えば白色や赤味白色、青味白色、黄味白色、黒色味白色等のパステル調の色彩等の白色系の色彩を有するものが好ましい。尚、白色系の色彩には無色透明やパステル調の有色透明等の透明性を有するものも含む。このような色彩を有する化合物としては、例えばシリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸塩、硫酸塩、金属酸化物、金属水酸化物、チタン酸バリウム、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト、アルミニウム化合物、硼酸塩類、珪酸塩類、燐酸塩類、カルシウム塩類、蔞酸塩類等が挙げられる。

【0026】炭酸塩としては炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムが挙げられ、硫酸塩としては硫酸バリウム、硫酸カルシウムが挙げられ、金属酸化物としては酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムが挙げられ、金属水酸化物としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムが挙げられ、アルミニウム化合物としてはアセチルアセトンアルミニウムが挙げられる。

【0027】硼酸塩類としては、硼酸亜鉛、硼酸カルシウム、硼酸マグネシウム、硼酸リチウム、硼酸アルミニウム、硼酸ナトリウム、硼酸マンガン、硼酸バリウム等の金属塩が挙げられ、これらは結合水を含んでいても無水物でも良い。

【0028】珪酸塩類としてはマスコバイト、フロゴバイト、パイオタイト、セリサイト等の天然雲母、フッ素金雲母、フッ素四珪素雲母等の合成雲母、珪酸ジルコニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、ワラストナイト、ベントナイト、シリカ、含水シリカ、タルク、カオリン、クレイ、珪砂、硝子繊維、高炉スラグ、珪藻土及び橄欖石族、柘榴石族、カルシウム輝石族、準輝石族

等、角閃石族、蛇紋石族、長石族、準長石族に属する各種天然珪酸塩類が挙げられる。

【0029】燐酸塩類としては燐酸亜鉛、第一燐酸カルシウム、第二燐酸カルシウム、第三燐酸カルシウム、第一燐酸マグネシウム、第二燐酸マグネシウム、第三燐酸マグネシウム、第一燐酸リチウム、第二燐酸リチウム、第三燐酸リチウム、燐酸アルミニウム、第一燐酸ナトリウム、第二燐酸ナトリウム、第三燐酸ナトリウム、第一燐酸カリウム、第二燐酸カリウム、第三燐酸カリウム、燐酸マンガン、燐酸マンガンアンモニウム、燐酸ジルコニル、燐酸バリウム、水酸化アパタイト等が挙げられる。蔞酸塩類としては蔞酸カルシウム、蔞酸マグネシウム等が挙げられる。

【0030】これらの充填材のうち好ましいものとしては、例えば珪酸塩類、炭酸塩、金属水酸化物、金属酸化物、硼酸塩、燐酸塩、蔞酸塩があげられ、更に好ましく珪酸塩類、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、硼酸塩、蔞酸塩であり、特に好ましくは雲母類、シリカ、タルク、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、アルミナ、蔞酸マグネシウムである。これらの化合物は、2種以上を混合して用いても良い。尚、透明性を考慮した場合、好ましい充填材としては、例えば雲母、水酸化アルミニウム、アエロジル（微粒シリカ）等があげられる。この場合の充填材の粒径としては、例えば雲母を例に取ると 20 μm 以下、より好ましくは 15 μm 以下がよい。

【0031】本発明の組成物には、さらに他の成分、例えば、硬化剤、着色剤、カップリング剤、レベリング剤、その他各種添加剤を適宜配合することが出来る。

尚、硬化剤は、通常硬化促進剤として熱硬化促進剤を使用する場合に配合され、硬化促進剤としてエネルギー線硬化促進剤を使用する場合には通常配合されない。硬化剤としては、酸無水物、アミン類、フェノール性化合物、前記したイミダゾール類等があげられる。

【0032】酸無水物としてはフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノントトラカルボン酸無水物、エチレングリコール無水トリメリット酸、ビフェニルトトラカルボン酸無水物、グリセロールトリス無水トリメリット酸等の芳香族カルボン酸無水物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物等の脂肪族カルボン酸の無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、クロレンド酸等の

脂環式カルボン酸無水物等が挙げられる。

【0033】アミン類としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン、メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサシ、N-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、m-キシレンジアミン、 α -(m/pアミノフェニル)エチルアミン等の脂肪族アミン類、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジメチルメタン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族アミン類及びこれらアミン類のイソシアネート類、ジシアングアミド、各種カルボン酸のヒドラジド類が挙げられる。

【0034】フェノール性化合物としてはビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4, 4'-ビフェニルフェノール、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリレン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリ(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)、トリ(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1, 1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂が挙げられる。

【0035】これら硬化剤のうち、どの硬化剤を用いるかはマークする物品の用途、特性等によって適宜選択されるが、好ましくは酸無水物類、フェノールノボラック樹脂、イミダゾール類である。これら硬化剤の使用量はエポキシ樹脂組成物中のエポキシ基に対する硬化剤の当量比に於いて0.3~2.0の範囲で、好ましくは0.4~1.6の範囲で、更に好ましくは0.5~1.3の範囲で用いられる。又、上記硬化剤は2種以上を混合して用いることも出来る。尚、上記イミダゾール類は硬化

促進剤としても用いられることができる。

【0036】着色剤としては、クロムバーミリオン等のクロム酸塩類、紺青等フェロシアン化物類、カドミウムエロー等硫化物類、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ等の酸化物、硫酸バリウム等硫酸塩類、群青、ケイ酸カルシウム等ケイ酸塩類、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等炭酸塩類、コバルトバイオレット等リン酸塩類、その他の無機顔料、ベンジジンエロー、クロモフタールレッド等アゾ系、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等フタロシアニン系、チオインジゴボルドー等スレン系、染付レーキ系、キナクリドン系、ジオキサジン系の有機顔料等が挙げられ、発色の鮮明度に影響を与えない範囲で用いられる。

【0037】レベリング剤としては、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリ-2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリレート重合体、ポリシロキサン・ポリエーテル共重合体、ポリシロキサン・ケイ酸化合物、架橋型ポリメチルフェニルポリシロキサン等の変成シロキサン類、フッ素系、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の各種界面活性剤、テトラリン、デカリン等の高沸点溶媒が挙げられる。

【0038】カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、リン系化合物、クロム含有化合物等の各種カップリング剤が用いられる。

【0039】シラン系カップリング剤としては γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)プロピルトリメトキシシラン等が挙げられ、チタン系カップリング剤としては、イソプロピル(N-エチルアミノエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタニウムジ(ジオクチルピロフォスフェート)オキシアセテート、テトライソプロピルジ(ジオクチルフォスファイト)チタネート、ネオアルコキシトリ(p-N(β -アミノエチル)アミノフェニル)チタネート等が挙げられる。又、ジルコニウム系或いはアルミニウム系カップリング剤としてはZr-アセチルアセトネート、Zr-メタクリレート、Zr-プロピオネート、ネオアルコキシジルコネート、ネオアルコキシトリ(ネオデカノイル)ジルコネート、ネオアルコキシトリ(ドデカノイル)ベンゼンスルフォニルジルコネート、ネオアルコキシトリ(エチレンジアミノエチル)ジルコネート、ネオアルコキシトリ(m-アミノフェニル)ジルコネート、アンモニウムジルコニウムカーボネート、Al-アセチルアセトネート、Al-メタクリレート、Al-プロピオネート等が挙げら

れ、リン系化合物としてはトリトリルフォスフェート、ジブチルフォスファイト等の、又クロム含有化合物としてはCrフォスフェート等の各種カップリング剤が挙げられる。

【0040】本発明の組成物には、上記成分の他、三酸化アンチモン等の無機金属化合物系、赤燐系、ハロゲン系等の各種難燃剤、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、チクソ剤、発泡剤、帯電防止剤、表面処理剤等の各種添加剤を配合することが出来る。

【0041】本発明の組成物を製造するには、例えば、上記の各成分をヘンシェルミキサー等を用いて乾式混合すればよい。有彩色の組成物を製造する場合、淡色系の色彩となるように着色剤等の有彩色成分の添加量を制限したほうが好ましい。

【0042】本発明のレーザーマーキング用塗布材料は、上記のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物を含有する。上記のノボラック型エポキシ樹脂を発色成分とし、さらに硬化促進剤を含有するだけの組成物も、さらには硬化剤を添加しただけの組成物も塗布材料となりうる。塗布材料としては、例えば塗料やインキがあげられる。塗料としては、例えば粉体塗料、溶剤系塗料、水系塗料等があげられる。粉体塗料を製造するには、例えば上記の各成分を、ヘンシェルミキサー等を用いて乾式混合後、ニーダー、エクストルーダー等により、例えば110℃以下で熔融混合処理を施した後、混合物を冷却固化し、微粉砕後分級して所望の粒径のものを採取すればよい。粒径は、5～180μ、好ましくは10～150μ程度が適当である。

【0043】本発明の塗布材料がインキ、溶剤系又は水系塗料の場合、上記の各成分を、又は、上記で得た粉体塗料を、水及び／又は有機溶剤等の媒体に溶解或いはサンドグライNDER、アトライター等の分散機を用いて分散させる事により得られる。分散化の場合、分散化後の平均粒径は、通常2μm以下、特に好ましくは1μm以下である。

【0044】有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、トリメリット酸トリエチル等の各種カルボン酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族系溶剤、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレ

ングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体等が挙げられる。

【0045】本発明のレーザーマーキング用塗布材料の硬化物を表面に有する物品としては、レーザー光によりマークを付与したい物であれば特に制限はなく、例えば、コンデンサー、IC、ハイブリッドIC、バリスタ、サーミスタ、基板等の電子部品、歯車等の機械部品、モーター等の自動車部品等の各種部品類、各種容器、キャップ、ビール缶やジュース缶等の飲料缶や缶詰用缶等の缶類、カード、ラベル類等があげられる。本発明のレーザーマーキング用塗布材料の硬化物を表面に有する物品の基材は、紙、合成樹脂、金属、木製品等特に制限はない。また、物品の表面に塗布後、乾燥及び／又は硬化して得られる本発明のレーザーマーキング用塗布材料の硬化物からなる塗膜の膜厚についても特に限定されるものではないが、好ましくは5μm以上、より好ましくは7μm以上、さらに好ましくは10～300μm程度がよい。

【0046】本発明の物品を製造するには、例えば塗布材料が粉体塗料の場合には流動浸漬方法、静電流動浸漬塗装、スプレー静電塗装方法、スプレーホットメルト方法、モールド法等の公知の方法で被塗物に塗布し、又、液状塗料或いはインキの場合は、従来からの周知の技術、例えば、エアナイフコーター、ブレードコーター、グラビア印刷機等の塗装装置を用いたり、ディップ法、スプレー法、刷毛塗り法、型枠を使用する注型法等によりコーティングされた後、熱硬化もしくは紫外線等のエネルギー線によって硬化させることにより得られる。熱硬化の場合、硬化温度は90～250℃、好ましくは110～230℃、更に好ましくは130～210℃である。

【0047】又、本発明のレーザーマーキング組成物は紫外線等のエネルギー線によって硬化させることも出来る。その為には光開始剤の使用が好ましく、光開始剤の例としては芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、メタロセン化合物等の公知のカチオン重合型光開始剤が挙げられるが、チオキサントン系、アントラキノン系、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、アミン系等の公知のラジカル重合型光開始剤を併用しても良い。これらの光開始剤は単独で用いても、或いは2種以上を混合して用いても良い。又、硬化を行うに当たりカチオン重合型の樹脂を用いた場合、硬化を更に完全にするために80～170℃の範囲で、特に好ましくは100～150℃の範囲で加熱することが望ましい。加熱時間は、その温度により異なるが、通常5～30分間である。

【0048】本発明のノボラック型エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂の硬化物を有効成分とするレーザーマーキング用発色剤としては、上記のノボラック型エポキシ樹脂単独の硬化物や上記のノボラック型エポキシ樹脂

と上記の他のエポキシ樹脂とからなるエポキシ樹脂の硬化物もしくは本発明のレーザーマーキング用組成物の硬化物があげられる。この発色剤は上記の塗布材料の硬化膜として使用する方法の他に、例えば硬化前に熱硬化性樹脂やポリエチレン等の熱可塑性樹脂と均一に混合した後成形し硬化させる方法、或いはアクリレート類で代表されるエネルギー線硬化性樹脂と均一に混合した後エネルギー線硬化性樹脂の硬化の際に硬化させる方法、硬化物を作成した後微粉砕して硬化物粉体としたものを熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂又はエネルギー線硬化性樹脂と練り込んで成形する方法等の方法で使用される。このようにして熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エネルギー線硬化性樹脂等の樹脂もしくはこれらの成型品（物品）にレーザーマーキング能を付与することができる。

【0049】上記の物品にレーザー光を照射することにより、物品の表面に鮮明な茶色～黒色マークを付与することができる。用いられるレーザーとしては、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー等が挙げられるが、TEA型炭酸ガスレーザー、スキャニング型炭酸ガスレーザー、YAGレーザーが好ましい。照射するレーザー光としては、例えばTEA型炭酸ガスレーザーの場合、出力が4.5J/cm²以下、好ましくは1.0～3.5J/cm²、更に好ましくは1.5～3.0J/cm²、スキャニング型炭酸ガスレーザーの場合、出力が5～100ワット以下、好ましくは10～90ワット以下、更に好ましくは15～80ワット以下である。

【0050】

【実施例】つぎに実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0051】実施例1～5

表1に示す配合物をミキサーやブレンダー等で均一に攪拌混合し、ニーダーやロール等で加熱熔融混練した後、粉砕し、本発明のレーザーマーキング組成物を得る。このようにして得られた組成物を、アルミカップに入れ、各々、180℃、1時間で加熱硬化し、マーキング用試験片を得た。こうして得た試験片にパルス型炭酸ガスレーザー照射機（レーザーテクニクス社製BLAZAR6000、エネルギー密度6J/cm²）を用いてマーキングを施した。結果を表1に示す。

【0052】実施例6～10

表1に示す配合物をミキサーやブレンダー等で均一に攪拌混合し、ニーダーやロール等で加熱熔融混練した後、粉砕し、本発明のレーザーマーキング組成物を得る。このようにして得られた組成物を、50wt%メチルエ

表1

	実 施 例										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
EOCS104S	100		50	50		100		50	50			

チルケトン溶液にしてアルミ板にスプレー塗布したあと、同様に180℃、1時間で熱硬化し、薄膜試験片を得た。この膜厚は、6～7μであった。こうして得た試験片にパルス型炭酸ガスレーザー照射機（レーザーテクニクス社製BLAZAR6000、エネルギー密度6J/cm²）を用いてマーキングを施した。結果を表1に示す。

【0053】比較例1

表1に示す配合物をミキサーやブレンダー等で均一に攪拌混合し、ニーダーやロール等で加熱熔融混練した後、粉砕し、比較例1のレーザーマーキング組成物を得る。得られた組成物を、アルミカップ（50mmφ）に入れ、各々、180℃、1時間で加熱硬化し、マーキング用試験片を得た。こうして得た試験片にパルス型炭酸ガスレーザー照射機（レーザーテクニクス社製BLAZAR6000、エネルギー密度6J/cm²）を用いてマーキングを施した。結果を表1に示す。

【0054】比較例2

表1に示す配合物をミキサーやブレンダー等で均一に攪拌混合し、ニーダーやロール等で加熱熔融混練した後、粉砕し、比較例2のレーザーマーキング組成物を得る。得られた組成物を、50wt%メチルエチルケトン溶液にしてアルミ板にスプレー塗布したあと、同様に180℃、1時間で熱硬化し、薄膜試験片を得た。この膜厚は、6～7μであった。こうして得た試験片にパルス型炭酸ガスレーザー照射機（レーザーテクニクス社製BLAZAR6000、エネルギー密度6J/cm²）を用いてマーキングを施した。結果を表1に示す。

【0055】表1において、各配合成分の内容は以下の通りである。

EOCN104S：日本化薬製オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂

NC-7000：日本化薬製ナフタレン環含有ノボラック型エポキシ樹脂

BREN-S：日本化薬製臭素含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂

R-304：三井石油化学製ビスフェノールA型エポキシ樹脂

2MZ-A：硬化促進剤（四国化成製イミダゾール系硬化促進剤）

HF-1：明和化成製フェノールノボラック樹脂

RD-8：龍森製熔融シリカ

B-703：日本軽金属製水酸化アルミニウム

【0056】

【表1】

17											18
NC-7000	70	50	50			70	50	50			
BREN-S	30			100		30			100		
R-304										100	100
HF-1	47		47	47	47	47		47	47	47	15 15
2MZ-A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1 1
RD-8	125			125		125			125		125 125
B-703	45			45		45			45		
メチルエチルケトン						273	146	148	273	193	241

 レーザーマーキング性 ◎ ◎ ○ ◎ ◎ ◎ ◎ ○ ◎ ◎ × ×

【0057】マークの判定基準は次の通りである。

◎：鮮明に発色し視認性良好。

○：発色するが視認性にやや劣る。

×：発色しないもの。

【0058】

【発明の効果】物品の特性に悪影響を及ぼさず、且つ重

金属含有化合物を使用しないため環境汚染を引き起さない、レーザー光により鮮明な茶色～黒色に発色するレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物が得られた。又、本発明のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物の硬化物は透明な塗膜を与えるため被塗物の下地を損なうことなく鮮明なマークを付与できる。



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09255762 A**(43) Date of publication of application: **30 . 09 . 97**

(51) Int. Cl.

**C08G 59/20
B41M 5/26
C08L 63/00
C09D163/00**(21) Application number: **08091730**(22) Date of filing: **22 . 03 . 96**(71) Applicant: **NIPPON KAYAKU CO LTD**(72) Inventor: **UMEYAMA TOMOE
NIIMOTO HARUKI****(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR LASER
MARKING, ARTICLE, AND METHOD FOR LASER
MARKING**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable clear brown to black marking with laser light by compounding a novolak epoxy resin with a cure accelerator.

SOLUTION: A coating material for laser marking is obtd.

by compounding a coating material or ink with 5wt.% or higher novolak epoxy resin as the color-developing component, a cure accelerator in an ant. of 0.01-5wt.% of the resin, and if necessary 5-90wt.% filler selected from among a silicate compd., a borate, aluminum hydroxide, alumina, calcium carbonate, and magnesium oxalate.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255762

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/20	NH Q		C 0 8 G 59/20	NH Q
B 4 1 M 5/26			C 0 8 L 63/00	N K T
C 0 8 L 63/00	N K T		C 0 9 D 163/00	P J C
C 0 9 D 163/00	P J C		B 4 1 M 5/26	S

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-91730

(22) 出願日 平成8年(1996)3月22日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 梅山 智江

埼玉県大宮市本郷町371-5-303

(72) 発明者 新本 昭樹

埼玉県与野市鈴谷7-6-2-906

(54) 【発明の名称】 レーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物、物品及びレーザーマーキング方法

(57) 【要約】

【課題】 物品の特性に悪影響を及ぼさず、且つ重金属含有化合物を使用しないため環境汚染を引き起さない、レーザー光により鮮明な茶色～黒色に発色し、顔料等を含有しない場合は透明な塗膜を与えるため被塗物の下地を損なうことなく鮮明なマークを付与できるレーザーマーキング用組成物の開発。

【解決手段】 ノボラック型エポキシ樹脂を発色成分とし、さらに硬化促進剤を含有するレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ノボラック型エポキシ樹脂を発色成分とし、さらに硬化促進剤を含有するレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】ノボラック型エポキシ樹脂がブロム原子を有するノボラック型エポキシ樹脂である請求項 1 のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】ノボラック型エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノールノボラック型エポキシ樹脂またはナフトールノボラック型エポキシ樹脂である請求項 1 または 2 のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】ノボラック型エポキシ樹脂が組成物中の全エポキシ樹脂成分中に 5 重量%以上存在する請求項 1 ないし 3 のいずれか一項のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】充填材を含有する請求項 1 ないし 4 のいずれか一項のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】充填材が、珪酸塩化合物、硼酸塩、水酸化アルミニウム、アルミナ、炭酸カルシウム、酢酸マグネシウムである請求項 5 のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】充填材が組成物中の固形分全体に対して 90 重量%以下である請求項 5 または 6 のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】請求項 1 ないし 7 のいずれか一項のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物を含有するレーザーマーキング用塗布材料。

【請求項 9】塗布材料が塗料である請求項 8 のレーザーマーキング用塗布材料。

【請求項 10】塗料中の請求項 1 ないし 3 のいずれか一項のノボラック型エポキシ樹脂の配合量が塗料中の固形分全体の 5 重量%以上である請求項 9 のレーザーマーキング用塗布材料。

【請求項 11】塗布材料がインキである請求項 8 のレーザーマーキング用塗布材料。

【請求項 12】インキ中の請求項 1 ないし 3 のいずれか一項のノボラック型エポキシ樹脂の配合量がインキ中の固形分全体の 10 重量%から 90 重量%である請求項 11 のレーザーマーキング用塗布材料。

【請求項 13】請求項 8 ないし 12 のいずれか一項のレーザーマーキング用塗布材料の硬化物を表面に有する物品。

【請求項 14】レーザーマーキング用エポキシ塗布材料の硬化物を表面に有する物品が電子部品、機械部品、各種容器、キャップ、缶、カード、ラベル類である請求項 13 の物品。

【請求項 15】請求項 13 または 14 の物品にレーザー光を照射することを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項 16】ノボラック型エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂の硬化物を有効成分とするレーザーマーキング用発色剤。

【請求項 17】ノボラック型エポキシ樹脂がブロム原子を有するノボラック型エポキシ樹脂である請求項 16 のレーザーマーキング用発色剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、形成された材料の表面に、レーザー光線の照射により、鮮明な茶色～黒色マークを付与するためのマーキング組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、IC、抵抗体、コンデンサ、インダクター等の電子部品、リレー、スイッチ、コネクタ、印刷回路基板等の電子部品、電気製品のハウジング、自動車部品、機械部品、ケーブル、シート、包装シート、カード、食品或いは医薬品等の各種容器、容器類のキャップ、ラベル等の表面へ、メーカー名、物品名、製造年月日、ロット番号等の文字や記号をマーキングするに当たり、マーキングインキを用いた印刷法、或いはインキジェットによるマーキング法が普及している。しかしながら、これらの方法は印刷からインキの乾燥工程にいたる工程に長時間有すること、微細部品へのマーキングの困難さ、印刷品質の維持、管理の煩雑さ、コスト高、溶剤を使用していることによる環境汚染等の問題があつて、その合理化が望まれている。最近、マーキングを合理化するために、部品等の表面に直接レーザー光を照射し、表面の一部を熱分解、或いは蒸発により触刻してマーキングするレーザーマーキング方法が行われるようになった。しかしながらこのマーキング方法においては、材質によって鮮明なマーキングが得難いものがあるという欠点を有している。

【0003】上記の問題点を解決する方法として、電子、電気部品、ハウジング、パッケージ等のマーキングを施すものの表面にレーザーマーキング可能なインキを塗布し、レーザー光により該表面層を触刻してマーキングする方法、或いは、マーキングを施すもの自体に、レーザーマーキング可能な材料を用いることが行われている。しかし、レーザーにより有色、特に黒色に発色する材料の場合、従来鉛等の重金属含有化合物を発色剤として用いてきたが、重金属による環境汚染の問題、また、マークが鮮明でないといった問題もある。環境汚染を生じる重金属を用いないで黒色に発色するものとして、ロイコ染料と顔色剤の組み合わせで代表される感光記録材料を用いる方法もあるが、樹脂によっては組成物、或いは、組成物を用いて物品とする際にすでに発色してしまい、マーキングに使用出来ないと言う問題点を有している。さらに従来知られているレーザーマーキング可能な材料は、多量の添加剤が含まれており、透明性の点で問

題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、第一に重金属化合物を用いることなく、レーザー光によって鮮明な有色に発色する、環境汚染を引き起こさないレーザーマーキング用組成物を提供すること、第二にさらにその上に透明性を有するレーザーマーキング用組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記したような課題を解決すべく悦意研究を重ねた結果、本発明に到ったものである。即ち、本発明は、(1)ノボラック型エポキシ樹脂を発色成分とし、さらに硬化促進剤を含有するレーザーマーキング用組成物、(2)ノボラック型エポキシ樹脂がブロム原子を有するノボラック型エポキシ樹脂である(1)のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物、(3)ノボラック型エポキシ樹脂が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノールノボラック型エポキシ樹脂またはナフトールノボラック型エポキシ樹脂である(1)または(2)のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物、(4)ノボラック型エポキシ樹脂が組成物中の全エポキシ樹脂成分中に5重量%以上存在する(1)ないし(3)のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物、(5)充填材を含有する(1)ないし(4)のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物、(6)充填材が、珪酸塩化合物、硼酸塩、水酸化アルミニウム、アルミナ、炭酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムである(5)のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物、

【0006】(7)充填材が組成物中の固形分全体に対して90重量%以下である(5)または(6)のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物

(8)(1)ないし(7)のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物を含有するレーザーマーキング用塗布材料、(9)塗布材料が塗料である(8)のレーザーマーキング用塗布材料、(10)塗料中の(1)ないし

(3)のノボラック型エポキシ樹脂の配合量が塗料中の固形分全体の5重量%以上である(9)のレーザーマーキング用塗布材料、(11)塗布材料がインキである

(8)のレーザーマーキング用塗布材料、(12)インキ中の(1)ないし(3)のノボラック型エポキシ樹脂の配合量がインキ中の固形分全体の10重量%から90重量%である(11)のレーザーマーキング用塗布材料、

【0007】(13)(8)ないし(12)のレーザーマーキング用塗布材料の硬化物を表面に有する物品、

(14)レーザーマーキング用塗布材料の硬化物を表面に有する物品が電子部品、機械部品、各種容器、キャップ、缶、カード、ラベル類である(13)の物品、(15)(13)または(14)の物品にレーザー光を照射

することを特徴とするレーザーマーキング方法、(16)ノボラック型エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂の硬化物を有効成分とするレーザーマーキング用発色剤、(17)ノボラック型エポキシ樹脂がブロム原子を有するノボラック型エポキシ樹脂である(16)のレーザーマーキング用発色剤、に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物は、ノボラック型エポキシ樹脂を発色成分とし、さらに硬化促進剤を含有している。このエポキシ樹脂組成物にはノボラック型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂が存在していてもよい。本発明のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物中のノボラック型エポキシ樹脂の含有量は、該組成物中の全エポキシ樹脂成分中の5重量%以上、好ましくは10重量%以上である。5重量%以下では鮮明な発色が得られない。また、硬化促進剤の含有量は、組成物中の全エポキシ樹脂100重量部に対して、通常0.01~5重量部である。

【0009】本発明で用いられるノボラック型エポキシ樹脂は、フェノール系化合物とアルデヒド類とを酸触媒の存在下縮合させて得られるノボラック樹脂をグリシジル化させて得られるものである。フェノール系化合物としてはフェノール類、ポリフェノール類、ナフトール類が挙げられ、アルデヒド類としては脂肪族アルデヒド類、芳香族アルデヒド類が挙げられる。

【0010】フェノール類としてはフェノールの他、フェノールのo-, p-, m-位がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のC1~12のアルキル基、フッ素、塩素、臭素のハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のC1~4のアルコキシ基、アミノ基及びジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基に代表される各種アルキル置換アミノ基で置換されたフェノール類、レゾルシン、フロログリシノール、ピロガロール等の水酸基を1つ以上有するフェノール類が挙げられ、これらフェノール類は上記の置換基を一種、又は二種以上単独で又は複数列有しても良い。

【0011】ポリフェノール類はフェノール類が2つ以上が直接もしくは結合鎖を介して結合したもので、例えばトリスヒドロキシフェニルメタン、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチレンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフ

10

20

30

40

50

フェノールC、4, 4'-ビフェニルフェノール等のビスフェノール類が挙げられ、これらポリフェノール類はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のC1~12のアルキル基、フッ素、塩素、臭素のハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のC1~4のアルコキシ基、アミノ基及びジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基に代表される各種アルキル置換アミノ基を一種、又は二種以上単独で又は複数個有しても良い。

【0012】ナフトール類としては α -ナフトール、 β -ナフトール、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレンが挙げられ、これらはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のC1~12のアルキル基、フッ素、塩素、臭素のハロゲン基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のC1~4のアルコキシ基を一種、又は二種以上単独で又は複数個有しても良い。

【0013】アルデヒド類としてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロパナル、ブタナル等の脂肪族アルデヒド類、又はベンズアルデヒド及び置換ベンズアルデヒド類であり、置換基としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のC1~12のアルキル基、フッ素、塩素、臭素のハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のC1~4のアルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基及びジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基に代表される各種アルキル置換アミノ基が挙げられ、これら置換基は一種、又は二種以上単独で又は複数個存在しても良い。

【0014】これら各種フェノール類及びアルデヒド類を用いて塩酸、硫酸、リン酸等の各種無機酸、或いは有機酸を用いてノボラック樹脂とした後、例えばアルカリの存在下エピクロヒドリンを用いてグリシジル化して本発明で使用するノボラック型エポキシ樹脂が得られる。又、ハロゲン化ノボラック型エポキシ樹脂はハロゲン化フェノール類を用いる他に非ハロゲン化ノボラック樹脂に臭素等のハロゲンを反応させた後エポキシ化しても、非ハロゲン化ノボラック型エポキシ樹脂をハロゲン化しても得られる。ハロゲン原子を有するノボラック型エポキシ樹脂、特にブrom原子を有するノボラック型エポキシ樹脂は組成物に難燃性を付与する点で好ましい。尚、フェノール系化合物としてフェノール類を用いたものをフェノールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール系化合物としてポリフェノール類を用いたものをポリフェノールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール系化合物としてナフトール類を用いたものをナフトールノボラック型エポキシ樹脂という。又、キシリレン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂（商品名：ザイロック；三井東圧製）も本発明に使用される。

【0015】このようにして得られるノボラック型エポキシ樹脂のうち、好ましくはノフェノール類としてフェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、クロロフェノール類、プロモフェノール類、レゾルシン、フロログリシノール、ピロガロール、ポリフェノール類としてトリスヒドロキシフェニルメタン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールC、2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-ビフェニルフェノール、4, 4'-ビフェニルフェノール、テトラプロモビスフェノールA、ナフトールとして α -ナフトール、 β -ナフトール、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレンを用い、アルデヒド類としてホルマリン、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、tert-ブチルベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒドを用いて得られるノボラック型エポキシ樹脂である。

【0016】本発明で使用するノボラック型エポキシ樹脂のうち、更に好ましいものとしては、例えばフェノール類としてフェノール、o-, 又はp-クレゾール、p-オクチルフェノール、ポリフェノール類としてトリスヒドロキシフェニルメタン、ナフトールとして α -ナフトール、 β -ナフトールを用い、アルデヒド類としてホルマリン、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、tert-ブチルベンズアルデヒドを用いて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したノボラック型エポキシ樹脂、これらのノボラック樹脂に臭素等のハロゲンを反応させた後エポキシ化したハロゲン化ノボラック型エポキシ樹脂、さらにフェノール類としてo-, 又はp-クロロフェノール、ジクロロフェノール、o-, 又はp-プロモフェノール、ジプロモフェノールを用い、アルデヒド類としてホルマリン、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、tert-ブチルベンズアルデヒドを用いて得られるクロル化ノボラック型エポキシ樹脂やブrom化ノボラック型エポキシ樹脂があげられる。

【0017】本発明で使用する硬化促進剤は、熱硬化促進剤とエネルギー線硬化開始剤に大別される。熱硬化促進剤としては、イミダゾール類、イミダゾール類とフォスフィン酸類との塩類、ジシアンジアミド等のアミド類、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等のジアザ化合物及びそれらのフェノール塩、フェノールノボラック塩、フタル酸塩、トリメリット酸塩等の各種誘導体、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスフィン類、2, 4, 6-トリスジメチルアミノメチルフェノール、サリチル酸等のフェノール類、ピペリジニウムテトラフルオロボレート等のテトラフルオロボレート類、テトラフェニルフォスホニウムテトラフェニルボレー

ト、オクチル酸錫等のカルボン酸金属塩、アルミニウムアセチルアセトネート等の金属アセチルアセトネート等が挙げられる。これら硬化促進剤のどれを用いるかは、後記の塗布材料の硬化速度、硬化物性、硬化剤の種類によって適宜選択される。

【0018】ここで、イミダゾール類としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6 (2'-メチルイミダゾール (1')) エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6 (2'-ウンデシルイミダゾール (1')) エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6 (2'-エチル, 4-メチルイミダゾール (1')) エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6 (2'-メチルイミダゾール (1')) エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3, 5-ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類等が挙げられ

る。

【0019】又、エネルギー線硬化開始剤は本発明のレーザーマーキング組成物は紫外線等のエネルギー線によって硬化させることも出来る。その為には硬化開始剤として光開始剤の使用が好ましく、光開始剤の例としては芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、メタロセン化合物等の公知のカチオン重合型光開始剤が挙げられるが、チオキサントン系、アントラキノン系、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、アミン系等の公知のラジカル重合型光開始剤を併用しても良い。これらの光開始剤は単独で用いても、或いは2種以上を混合して用いても良い。

【0020】本発明のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物にはノボラック型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂が存在していてもよい。ノボラック型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂としては、例えばフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、ポリフェノール類をグリシジルエーテル化した多官能エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、アミノ基をグリシ

ル化したエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0021】フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂としてはフェノールの他、フェノールのo-, p-, m-位がメチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基等のC1~12のアルキル基、フッ素、塩素、臭素のハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のC1~4のアルコキシ基、アミノ基及びジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基に代表される各種アルキル置換アミンで置換されたフェノール類、レゾルシン、フロログリシノール、ピロガロール等の水酸基を1つ以上有するフェノール類からなるエポキシ樹脂が挙げられる。

【0022】ポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂としては、トリスヒドロキシフェニルメタン、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、ジシクロペンタジエン骨格を有するフェノール類、1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリレン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールC、4, 4'-ビフェニルフェノール等のビスフェノール類等のポリフェノールからなる多官能エポキシ樹脂が挙げられ、これらのポリフェノール類はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のC1~12のアルキル基、フッ素、塩素、臭素のハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のC1~4アルコキシ基、アミノ基及びジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基に代表される各種アルキル置換アミンを一種、又は二種以上単独で又は複数個有しても良い。

【0023】脂環式エポキシ樹脂としてはシクロヘキサンの脂肪族骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂としてはイソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式エポキシ樹脂、が挙げられる。アミノ基をグリシジル化したエポキシ樹脂としては、アニリン、トルイジン、エチルアニリン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、 α -ナフチルアミン等の芳香族アミン類、トリエチレンアミン、テトラエチレンアミン等の脂肪族アミン類からなるエポキシ樹脂が挙げられ、アルコール性水酸基をグリシジル化したエポキシ樹脂としては、1, 6'-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリエチレングリコール等のアルコールから

なるエポキシ樹脂が挙げられる。ノボラック型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂の含有量は、本発明のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂成分中の 95 重量%以下、好ましくは 5~90 重量%程度である。

【0024】本発明のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物には、充填材を添加することができる。この充填材の添加すると、マークがより鮮明となるので好ましい。その使用量は、好ましくは組成物中の固形分全体の 5~90 重量%、より好ましくは 10~80 重量%程度である。尚、アルミニウム缶用のように基材の色調を失わない為に塗膜に透明性を必要とする場合等の該樹脂組成物の硬化物の透明性を重視すると、この充填材の使用量は、使用する充填材の種類により異なるが、最も透明性を出すのは水酸化アルミニウムであり、これを基準に採ると、好ましくは組成物中の固形分全体の 5~60 重量%、より好ましくは 5~50 重量%である。

【0025】本発明で用いられる充填材は、マークが鮮明な茶色~黒色となるため、マークの色彩と同系統の色彩を有する化合物以外の化合物を使用することが好ましく、例えば白色や赤味白色、青味白色、黄味白色、黒色味白色等のパステル調の色彩等の白色系の色彩を有するものが好ましい。尚、白色系の色彩には無色透明やパステル調の有色透明等の透明性を有するものも含む。このような色彩を有する化合物としては、例えばシリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸塩、硫酸塩、金属酸化物、金属水酸化物、チタン酸バリウム、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト、アルミニウム化合物、硼酸塩類、珪酸塩類、磷酸塩類、カルシウム塩類、蓚酸塩類等が挙げられる。

【0026】炭酸塩としては炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムが挙げられ、硫酸塩としては硫酸バリウム、硫酸カルシウムが挙げられ、金属酸化物としては酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムが挙げられ、金属水酸化物としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムが挙げられ、アルミニウム化合物としてはアセチルアセトンアルミニウムが挙げられる。

【0027】硼酸塩類としては、硼酸亜鉛、硼酸カルシウム、硼酸マグネシウム、硼酸リチウム、硼酸アルミニウム、硼酸ナトリウム、硼酸マンガン、硼酸バリウム等の金属塩が挙げられ、これらは結合水を含んでいても無水物でも良い。

【0028】珪酸塩類としてはマスコバイト、フロゴバイト、パイオタイト、セリサイト等の天然雲母、フッ素金雲母、フッ素四珪素雲母等の合成雲母、珪酸ジルコニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、ワラストナイト、ベントナイト、シリカ、含水シリカ、タルク、カオリン、クレイ、珪砂、硝子繊維、高炉スラグ、珪藻土及び橄欖石族、柎榴石族、カルシウム輝石族、準輝石族

等、角閃石族、蛇紋石族、長石族、準長石族に属する各種天然珪酸塩類が挙げられる。

【0029】磷酸塩類としては磷酸亜鉛、第一磷酸カルシウム、第二磷酸カルシウム、第三磷酸カルシウム、第一磷酸マグネシウム、第二磷酸マグネシウム、第三磷酸マグネシウム、第一磷酸リチウム、第二磷酸リチウム、第三磷酸リチウム、磷酸アルミニウム、第一磷酸ナトリウム、第二磷酸ナトリウム、第三磷酸ナトリウム、第一磷酸カリウム、第二磷酸カリウム、第三磷酸カリウム、磷酸マンガン、磷酸マンガンアンモニウム、磷酸ジルコニウム、磷酸バリウム、水酸化アパタイト等が挙げられる。蓚酸塩類としては蓚酸カルシウム、蓚酸マグネシウム等が挙げられる。

【0030】これらの充填材のうち好ましいものとしては、例えば珪酸塩類、炭酸塩、金属水酸化物、金属酸化物、硼酸塩、磷酸塩、蓚酸塩があげられ、更に好ましく珪酸塩類、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、硼酸塩、蓚酸塩であり、特に好ましくは雲母類、シリカ、タルク、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、アルミナ、蓚酸マグネシウムである。これらの化合物は、2種以上を混合して用いても良い。尚、透明性を考慮した場合、好ましい充填材としては、例えば雲母、水酸化アルミニウム、アエロジル（微粒シリカ）等があげられる。この場合の充填材の粒径としては、例えば雲母を例に取ると 20 μm 以下、より好ましくは 15 μm 以下がよい。

【0031】本発明の組成物には、さらに他の成分、例えば、硬化剤、着色剤、カップリング剤、レベリング剤、その他各種添加剤を適宜配合することが出来る。

尚、硬化剤は、通常硬化促進剤として熱硬化促進剤を使用する場合に配合され、硬化促進剤としてエネルギー線硬化促進剤を使用する場合には通常配合されない。硬化剤としては、酸無水物、アミン類、フェノール性化合物、前記したイミダゾール類等があげられる。

【0032】酸無水物としてはフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコール無水トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸無水物、グリセロールトリス無水トリメリット酸等の芳香族カルボン酸無水物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物等の脂肪族カルボン酸の無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、クロレンド酸等の

脂環式カルボン酸無水物等が挙げられる。

【0033】アミン類としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン、メンセンジアミン、イソフロレンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、m-キシレンジアミン、 α -(m/pアミノフェニル)エチルアミン等の脂肪族アミン類、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジメチルメタン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族アミン類及びこれらアミン類のイソシアネート類、ジシアンジアミド、各種カルボン酸のヒドラジド類が挙げられる。

【0034】フェノール性化合物としてはビスフェノールA、テトラブROMビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4, 4'-ビフェニルフェノール、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチレン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ブROM化ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂が挙げられる。

【0035】これら硬化剤のうち、どの硬化剤を用いるかはマークする物品の用途、特性等によって適宜選択されるが、好ましくは酸無水物類、フェノールノボラック樹脂、イミダゾール類である。これら硬化剤の使用量はエポキシ樹脂組成物中のエポキシ基に対する硬化剤の当量比に於いて0.3~2.0の範囲で、好ましくは0.4~1.6の範囲で、更に好ましくは0.5~1.3の範囲で用いられる。又、上記硬化剤は2種以上を混合して用いることも出来る。尚、上記イミダゾール類は硬化

促進剤としても用いられることができる。

【0036】着色剤としては、クロムパーミリオン等のクロム酸塩類、紺青等フエロシアン化物類、カドミウムエロー等硫化物類、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ等の酸化物、硫酸バリウム等硫酸塩類、群青、ケイ酸カルシウム等ケイ酸塩類、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等炭酸塩類、コバルトバイオレット等リン酸塩類、その他の無機顔料、ベンジジンエロー、クロモフタールレッド等アゾ系、フタロシアンインブルー、フタロシアンイングリーン等フタロシアン系、チオインジゴボルドー等スレン系、染付レーキ系、キナクリドン系、ジオキサジン系の有機顔料等が挙げられ、発色の鮮明度に影響を与えない範囲で用いられる。

【0037】レベリング剤としては、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリ-2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリレート重合体、ポリシロキサン・ポリエーテル共重合体、ポリシロキサン・ケイ酸化合物、架橋型ポリメチルフェニルポリシロキサン等の変成シロキサン類、フッ素系、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の各種界面活性剤、テトラリン、デカリン等の高沸点溶媒が挙げられる。

【0038】カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、リン系化合物、クロム含有化合物等の各種カップリング剤が用いられる。

【0039】シラン系カップリング剤としては γ -クロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)プロピルトリメトキシシラン等が挙げられ、チタン系カップリング剤としては、イソプロピル(N-エチルアミノエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタニウムジ(ジオクチルピロフォスフェート)オキシアセテート、テトライソプロピルジ(ジオクチルフォスファイト)チタネート、ネオアルコキシトリ(p-N(β -アミノエチル)アミノフェニル)チタネート等が挙げられる。又、ジルコニウム系或いはアルミニウム系カップリング剤としてはZr-アセチルアセトネート、Zr-メタクリレート、Zr-プロピオネート、ネオアルコキシジルコネート、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス(ドデカノイル)ベンゼンスルフォニルジルコネート、ネオアルコキシトリス(エチレンジアミノエチル)ジルコネート、ネオアルコキシトリス(m-アミノフェニル)ジルコネート、アンモニウムジルコニウムカーボネート、Al-アセチルアセトネート、Al-メタクリレート、Al-プロピオネート等が挙げら

れ、リン系化合物としてはトリトリルフォスフェート、ジブチルフォスファイト等の、又クロム含有化合物としてはCrフォスフェート等の各種カップリング剤が挙げられる。

【0040】本発明の組成物には、上記成分の他、三酸化アンチモン等の無機金属化合物系、赤燐系、ハロゲン系等の各種難燃剤、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、チクソ剤、発泡剤、帯電防止剤、表面処理剤等の各種添加剤を配合することが出来る。

【0041】本発明の組成物を製造するには、例えば、上記の各成分をヘンシェルミキサー等を用いて乾式混合すればよい。有彩色の組成物を製造する場合、淡色系の色彩となるように着色剤等の有彩色成分の添加量を制限したほうが好ましい。

【0042】本発明のレーザーマーキング用塗布材料は、上記のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物含有する。上記のノボラック型エポキシ樹脂を発色成分とし、さらに硬化促進剤を含有するだけの組成物も、さらには硬化剤を添加しただけの組成物も塗布材料となりうる。塗布材料としては、例えば塗料やインキがあげられる。塗料としては、例えば粉体塗料、溶剤系塗料、水系塗料等があげられる。粉体塗料を製造するには、例えば上記の各成分を、ヘンシェルミキサー等を用いて乾式混合後、ニーダー、エクストルーダー等により、例えば110℃以下で熔融混合処理を施した後、混合物を冷却固化し、微粉碎後分級して所望の粒径のものを採取すればよい。粒径は、5~180μm、好ましくは10~150μm程度が適当である。

【0043】本発明の塗布材料がインキ、溶剤系又は水系塗料の場合、上記の各成分を、又は、上記で得た粉体塗料を、水及び／又は有機溶剤等の媒体に溶解或いはサンドグライNDER、アトライター等の分散機を用いて分散させる事により得られる。分散化の場合、分散化後の平均粒径は、通常2μm以下、特に好ましくは1μm以下である。

【0044】有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、トリメリット酸トリエチル等の各種カルボン酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族系溶剤、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレ

ングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体等が挙げられる。

【0045】本発明のレーザーマーキング用塗布材料の硬化物を表面に有する物品としては、レーザー光によりマークを付与したい物であれば特に制限はなく、例えば、コンデンサー、IC、ハイブリッドIC、パスタ、サーミスタ、基板等の電子部品、歯車等の機械部品、モーター等の自動車部品等の各種部品類、各種容器、キャップ、ビール缶やジュース缶等の飲料缶や缶詰用缶等の缶類、カード、ラベル類等があげられる。本発明のレーザーマーキング用塗布材料の硬化物を表面に有する物品の基材は、紙、合成樹脂、金属、木製品等特に制限はない。また、物品の表面に塗布後、乾燥及び／又は硬化して得られる本発明のレーザーマーキング用塗布材料の硬化物からなる塗膜の膜厚についても特に限定されるものではないが、好ましくは5μm以上、より好ましくは7μm以上、さらに好ましくは10~300μm程度がよい。

【0046】本発明の物品を製造するには、例えば塗布材料が粉体塗料の場合には流動浸漬方法、静電流動浸漬塗装、スプレー静電塗装方法、スプレーホットメルト方法、モールド法等の公知の方法で被塗物に塗布し、又、液状塗料或いはインキの場合は、従来からの周知の技術、例えば、エアナイフコーター、ブレードコーター、グラビア印刷機等の塗装装置を用いたり、ディップ法、スプレー法、刷毛塗り法、型枠を使用する注型法等によりコーティングされた後、熱硬化もしくは紫外線等のエネルギー線によって硬化させることにより得られる。熱硬化の場合、硬化温度は90~250℃、好ましくは110~230℃、更に好ましくは130~210℃である。

【0047】又、本発明のレーザーマーキング組成物は紫外線等のエネルギー線によって硬化させることも出来る。その為には光開始剤の使用が好ましく、光開始剤の例としては芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、メタロセン化合物等の公知のカチオン重合型光開始剤が挙げられるが、チオキサントン系、アントラキノン系、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、アミン系等の公知のラジカル重合型光開始剤を併用しても良い。これらの光開始剤は単独で用いても、或いは2種以上を混合して用いても良い。又、硬化を行うに当たりカチオン重合型の樹脂を用いた場合、硬化を更に完全にするために80~170℃の範囲で、特に好ましくは100~150℃の範囲で加熱することが望ましい。加熱時間は、その温度により異なるが、通常5~30分間である。

【0048】本発明のノボラック型エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂の硬化物を有効成分とするレーザーマーキング用発色剤としては、上記のノボラック型エポキシ樹脂単独の硬化物や上記のノボラック型エポキシ樹脂

10

20

30

40

50

と上記の他のエポキシ樹脂とからなるエポキシ樹脂の硬化物もしくは本発明のレーザーマーキング用組成物の硬化物があげられる。この発色剤は上記の塗布材料の硬化膜として使用する方法の他に、例えば硬化前に熱硬化性樹脂やポリエチレン等の熱可塑性樹脂と均一に混合した後成形し硬化させる方法、或いはアクリレート類で代表されるエネルギー線硬化性樹脂と均一に混合した後エネルギー線硬化性樹脂の硬化の際に硬化させる方法、硬化物を作成した後微粉砕して硬化物粉体としたものを熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂又はエネルギー線硬化性樹脂と練り込んで成形する方法等の方法で使用される。このようにして熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エネルギー線硬化性樹脂等の樹脂もしくはこれらの成型品（物品）にレーザーマーキング能を付与することができる。

【0049】上記の物品にレーザー光を照射することにより、物品の表面に鮮明な茶色～黒色マークを付与することができる。用いられるレーザーとしては、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー等が挙げられるが、TEA型炭酸ガスレーザー、スキャニング型炭酸ガスレーザー、YAGレーザーが好ましい。照射するレーザー光としては、例えばTEA型炭酸ガスレーザーの場合、出力が4.5J/cm²以下、好ましくは1.0～3.5J/cm²、更に好ましくは1.5～3.0J/cm²、スキャニング型炭酸ガスレーザーの場合、出力が5～100ワット以下、好ましくは10～90ワット以下、更に好ましくは15～80ワット以下である。

【0050】

【実施例】つぎに実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0051】実施例1～5

表1に示す配合物をミキサーやブレンダー等で均一に攪拌混合し、ニーダーやロール等で加熱熔融混練した後、粉砕し、本発明のレーザーマーキング組成物を得る。このようにして得られた組成物を、アルミカップに入れ、各々、180℃、1時間で加熱硬化し、マーキング用試験片を得た。こうして得た試験片にパルス型炭酸ガスレーザー照射機（レーザーテクニクス社製BLAZAR6000、エネルギー密度6J/cm²）を用いてマーキングを施した。結果を表1に示す。

【0052】実施例6～10

表1に示す配合物をミキサーやブレンダー等で均一に攪拌混合し、ニーダーやロール等で加熱熔融混練した後、粉砕し、本発明のレーザーマーキング組成物を得る。このようにして得られた組成物を、50wt%メチルエ*

表1

	実 施 例										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
EOCS104S	100		50	500		100		50	50			

* チルケトン溶液にしてアルミ板にスプレー塗布したあと、同様に180℃、1時間で熱硬化し、薄膜試験片を得た。この膜厚は、6～7μであった。こうして得た試験片にパルス型炭酸ガスレーザー照射機（レーザーテクニクス社製BLAZAR6000、エネルギー密度6J/cm²）を用いてマーキングを施した。結果を表1に示す。

【0053】比較例1

表1に示す配合物をミキサーやブレンダー等で均一に攪拌混合し、ニーダーやロール等で加熱熔融混練した後、粉砕し、比較例1のレーザーマーキング組成物を得る。得られた組成物を、アルミカップ（50mmφ）に入れ、各々、180℃、1時間で加熱硬化し、マーキング用試験片を得た。こうして得た試験片にパルス型炭酸ガスレーザー照射機（レーザーテクニクス社製BLAZAR6000、エネルギー密度6J/cm²）を用いてマーキングを施した。結果を表1に示す。

【0054】比較例2

表1に示す配合物をミキサーやブレンダー等で均一に攪拌混合し、ニーダーやロール等で加熱熔融混練した後、粉砕し、比較例2のレーザーマーキング組成物を得る。得られた組成物を、50wt%メチルエチルケトン溶液にしてアルミ板にスプレー塗布したあと、同様に180℃、1時間で熱硬化し、薄膜試験片を得た。この膜厚は、6～7μであった。こうして得た試験片にパルス型炭酸ガスレーザー照射機（レーザーテクニクス社製BLAZAR6000、エネルギー密度6J/cm²）を用いてマーキングを施した。結果を表1に示す。

【0055】表1において、各配合成分の内容は以下の通りである。

EOCN104S：日本化薬製オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂

NC-7000：日本化薬製ナフタレン環含有ノボラック型エポキシ樹脂

BREN-S：日本化薬製臭素含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂

R-304：三井石油化学製ビスフェノールA型エポキシ樹脂

2MZ-A：硬化促進剤（四国化成製イミダゾール系硬化促進剤）

HF-1：明和化成製フェノールノボラック樹脂

RD-8：龍森製溶融シリカ

B-703：日本軽金属製水酸化アルミニウム

【0056】

【表1】

17											18
NC-7000	70	50	50			70	50	50			
BREN-S	30			100		30			100		
R-304										100	100
HF-1	47		47	47	47	47		47	47	47	15 15
2MZ-A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1 1
RD-8	125			125		125			125		125 125
B-703		45			45		45			45	
メチルエチルケトン						273	146	148	273	193	241

レーザーマーキング性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	× ×

【0057】マークの判定基準は次の通りである。

◎：鮮明に発色し視認性良好。

○：発色するが視認性にやや劣る。

×：発色しないもの。

【0058】

【発明の効果】物品の特性に悪影響を及ぼさず、且つ重*

* 金属含有化合物を使用しないため環境汚染を引き起さない、レーザー光により鮮明な茶色～黒色に発色するレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物が得られた。又、本発明のレーザーマーキング用エポキシ樹脂組成物の硬化物は透明な塗膜を与えるため被塗物の下地を損なうことなく鮮明なマークを付与できる。